

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-346988
 (43)Date of publication of application : 15.12.2000

b

(51)Int.Cl. G21F 9/28

(21)Application number : 11-160089
 (22)Date of filing : 07.06.1999

(71)Applicant : TOSHIBA CORP
 (72)Inventor : FUKUSHIMA TADASHI
 YAITA YUMI

(54) METHOD OF CHEMICAL DECONTAMINATION OF METAL STRUCTURAL MATERIAL FOR FACILITY RELATED TO REPROCESSING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable a method for high-performance decontamination that generates less secondary wastes to be realized by allowing an oxidizer to act on a metal structural material for reprocessing facilities or related facilities, then permitting a reductant to act on it and repeating such processes once at least.

SOLUTION: An oxidation and reduction treatment is conducted in the order of an oxidation dissolution process 21, a reduction dissolution process 22, an oxidation dissolution process 23 and a reduction dissolution process 24, and further, the oxidation and reduction treatment is repeated alternately if it is necessary. An ozone water solution or a solution whose oxidation and reduction potential is equal to that of the ozone water solution or is about 0.8 V or higher is used as an oxidizer. The ozone water solution is prepared by bringing an ozone gas into contact with an acid solution whose pH is conditioned to 5 or lower, and the temperature of the ozone water solution is limited to the range between about 50 and 100° C inclusive.

Dicarboxylic acid solutions are used as a reductant. The most appropriate one of them is an oxalic acid water solution, whose concentration is set at about 1,000 to 5,000 ppm and whose temperature is in the range between about 50 to 100° C. The removal ratio of an oxide layer on the surface of a base material can be heightened by repeating oxidative and reductive decontaminations with such chemicals.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-346988
(P2000-346988A)

(43) 公開日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(51) Int.Cl.⁷

G 2 1 F 9/28

識別記号

5 2 5

F I

G 2 1 F 9/28

テームコード* (参考)

5 2 5 D

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-160089

(22) 出願日 平成11年6月7日 (1999. 6. 7)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 福島 正

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 矢板 由美

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100077849

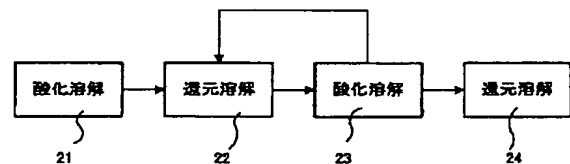
弁理士 須山 佐一

(54) 【発明の名称】 再処理関連施設の金属構造材の化学除染方法

(57) 【要約】

【課題】 除染性能が高くかつ二次廃棄物の発生が少ない、再処理施設およびその関連施設の金属構造材の化学除染方法を提供する。

【解決手段】 再処理施設あるいはその関連施設の金属構造材に酸化剤を作用させる酸化工程と、前記金属構造材に還元剤を作用させる還元工程とを有し、前記酸化工程と前記還元工程とを一回以上繰り返す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 再処理施設あるいはその関連施設の金属構造材に酸化剤を作用させる酸化工程と、前記金属構造材に還元剤を作用させる還元工程とを有し、

前記酸化工程と前記還元工程とを一回以上繰り返すことを特徴とする化学除染方法。

【請求項2】 前記酸化剤がpH5以下の酸水溶液にオゾンガスを接触させて調製されたオゾン水溶液であり、前記還元剤がジカルボン酸水溶液であることを特徴とする請求項1記載の化学除染方法。

【請求項3】 前記酸化剤が、pH5以下の酸水溶液にオゾンガスを接触させて調製されたオゾン水溶液と同等の酸化還元電位あるいは0.8V以上の酸化還元電位を有する溶液であり、前記還元剤がジカルボン酸水溶液であることを特徴とする請求項1記載の化学除染方法。

【請求項4】 前記酸水溶液が、硝酸水溶液であることを特徴とする請求項2記載の化学除染方法。

【請求項5】 前記ジカルボン酸水溶液が、濃度1000ppm～50000ppmのシュウ酸水溶液であることを特徴とする請求項2乃至4のいずれか1項記載の化学除染方法。

【請求項6】 前記酸化工程において、前記酸化剤を50℃～100℃に保持することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載の化学除染方法。

【請求項7】 前記還元工程において、前記還元剤を50℃～100℃に保持することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載の化学除染方法。

【請求項8】 前記酸化剤および前記還元剤を再処理施設系統へ通水することを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項記載の化学除染方法。

【請求項9】 前記酸化工程において、前記酸化剤を酸化槽に収容しこの酸化剤に前記金属構造材を所定の時間浸漬し、前記還元工程において、前記還元剤を還元槽に収容しこの還元剤に前記金属構造材を所定の時間浸漬することを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項記載の化学除染方法。

【請求項10】 前記酸化槽および前記還元槽の少なくとも一方において、前記金属構造材の超音波洗浄を行うことを特徴とする請求項9記載の化学除染方法。

【請求項11】 前記酸化工程において、前記酸化剤の酸化還元電位を測定しその測定値に基づいて前記酸化剤の酸化力を制御することを特徴とする請求項1乃至10のいずれか1項記載の除染方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、再処理施設及びその関連施設の金属構造材の配管、機器、構造部品等の表面及び内面に付着した放射性汚染を化学的に除去するための化学除染方法に関し、さらに詳しく述べれば、こう

した金属構造材の表面及び内面に付着した放射性物質を含む酸化皮膜を、化学的に溶解して除去するための化学除染方法に関する。

【0002】

- 50 【従来の技術】 再処理関連施設の配管、機器、構造部品等の金属構造材は、ウラン、プルトニウム等の α 核種やFP（核反応生成物）等の放射性物質を含む固体あるいは流体と接触する。再処理装置の運転に伴い、こうした金属構造材と放射性物質の接触面には、放射性核種が付着し蓄積する。

- 10 【0003】 そのために、配管、機器等の保守点検時、施設改造あるいは解体時等の作業員の被ばく線量が増大する。また、こうした金属構造材を廃棄する際には、 α 核種で汚染された廃棄物として特別な管理を行う必要が生じる。

- 20 【0004】 こうした放射性汚染を除染するには、現在までのところ、放射性物質を化学的に溶解し除去する化学除染方法に、水、酸、アルカリ、酸化剤、還元剤、キレート剤等の種々多様な薬剤を単独または組み合わせて用いている。

【0005】

- 【発明が解決しようとする課題】 従来の化学除染方法においては、除染効果を高める目的で、上述したような種々多様な薬剤を使用するため、除染後に除染廃液等の二次廃棄物が多量に発生する。これらの二次廃棄物の処理、処分には多大な費用と時間を費やし、処分場へ受入れられないケースも発生している。

- 30 【0006】 したがって最近では、除染性能の高さだけを基準として化学除染方法を実機に適用することは困難となっており、費用、時間、発生する二次廃棄物の形態や量等を考慮し、除染システム全体として最適化することが要求されている。

- 40 【0007】 特に、定期的な機器交換時の除染や除染センターでの除染等においては、目的とする除染性能の範囲で、可能な限り二次廃棄物の発生量と環境への影響を減らす必要がある。

- 50 【0008】 本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、除染性能が高くかつ二次廃棄物の発生が少ない、再処理施設あるいはその関連施設の金属構造材の化学除染方法を提供することを目的とする。

【0009】

- 【課題を解決するための手段】 本発明の化学除染方法は、請求項1に記載したように、再処理施設あるいはその関連施設の金属構造材に酸化剤を作用させる酸化工程と、前記金属構造材に還元剤を作用させる還元工程とを有し、前記酸化工程と前記還元工程とを一回以上繰り返すことを特徴とする。

- 50 【0010】 こうした構成によれば、酸化・還元除染処理を繰り返すことで、金属構造材表面の酸化皮膜等の汚染の除去率を高め、優れた除染性能が得られる。酸化工

程と還元工程はどちらを先に行うことも可能である。

【0011】請求項2に記載したように、前記酸化剤がpH5以下の酸水溶液にオゾンガスを接触させて調製されたオゾン水溶液であり、前記還元剤がジカルボン酸水溶液であることが好ましい。

【0012】オゾン水溶液やジカルボン酸水溶液は、それぞれ優れた酸化力、還元力を示すのみならず、除染工程に使用後の除染廃液を、酸素、二酸化炭素、水等に分解できるため、二次廃棄物発生量を減少できる。

【0013】また、請求項4に記載したように、前記酸水溶液が、硝酸水溶液であることが好ましい。オゾン水溶液の高い酸化力を効率的に利用できるからである。

【0014】請求項3に記載したように、前記酸化剤として、pH5以下の酸水溶液にオゾンガスを接触させて調製されたオゾン水溶液と同等の酸化還元電位あるいは0.8V以上の酸化還元電位を有する溶液を使用してもよい。

【0015】こうした溶液は、酸化還元電位が高く酸化剤として優れた性能を有する。また、除染廃液はシュウ酸等の薬剤と反応して水と二酸化炭素となり、廃棄物は一部の金属イオンのみとなるため、二次廃棄物発生量を減少できる。

【0016】前記ジカルボン酸水溶液は、請求項5に記載したように、濃度1000ppm～50000ppmのシュウ酸水溶液であることが好ましい。還元除染効果が高かつ除染廃液を水と二酸化炭素に分解できるからである。

【0017】前記酸化工程においては、請求項6に記載したように、前記酸化剤を50℃～100℃に保持することが好ましい。また、前記還元工程においては、請求項7に記載したように、前記還元剤を50℃～100℃に保持することが好ましい。除染工程を比較的低温で行うことで、温度維持に必要なエネルギー消費を低減できる。

【0018】特に、系統除染の場合などは、酸化工程と還元工程とを同一温度条件で行うことで、工程間の除染液の昇温、降温なしで連続的に処理可能であるため、作業時間が短縮できる。

【0019】請求項8に記載したように、前記酸化剤および前記還元剤を再処理施設系統へ通水してもよい。系統全体または一部を除染したい場合などには、特別な除染槽を用いることなく効率よく系統配管機器内面を除染できる。

【0020】請求項9に記載したように、前記酸化工程において、前記酸化剤を酸化槽に収容しこの酸化剤に前記金属構造材を所定の時間浸漬し、前記還元工程において、前記還元剤を還元槽に収容しこの還元剤に前記金属構造材を所定の時間浸漬するようにしてもよい。

【0021】酸化剤、還元剤それぞれ専用の除染槽を用いることにより、除染剤を複数回使用して二次廃棄物の発生を低減できる。

【0022】こうした場合に、前記酸化槽および前記還元槽の少なくとも一方において、前記金属構造材の超音波洗浄を行ってもよい。酸化・還元除染で化学的に溶解された汚染の残留あるいは再付着を防ぐことで、除去性能の向上、除染時間の短縮が図れる。

【0023】請求項11に記載したように、前記酸化工程において、前記酸化剤の酸化還元電位を測定しその測定値に基づいて前記酸化剤の酸化力を制御してもよい。酸化性能をリアルタイムで監視して調整することで、効率的な除染処理が可能である。

【0024】

【発明の実施の形態】化学除染とは、金属母材に付着した放射性物質を、薬液である除染剤側に化学的に溶解させ除去するものである。従って、従来の再処理関連施設の化学除染法においては、ウラン、プルトニウム、FP核種等の放射性物質を金属構造材から溶解除去する観点から、除染剤を選定するのが一般的であった。

【0025】しかし、化学除染法の選定においては、どのような放射性物質がどのような汚染形態で金属母材表面に付着しているのかを考慮する必要がある。すなわち、放射性物質が単独で付着しているのか、あるいは他の物質中に取込まれているのか、深さ方向で汚染形態に変化はあるか、母材の腐食はあるか等の情報が重要である。

【0026】しかし、これまでに、再処理関連施設の金属構造材の汚染形態についての詳細な報告はなかった。そこで、再処理施設で使用された金属廃棄物のα核種での汚染形態について、ステンレス鋼構造材を対象として調査を行ったところ、表1に示すように、汚染パターンA、B、Cの3つのパターンに分けることができた。図1(a)、(b)、(c)に、各汚染パターンに対応する金属構造材表面付近の模式的断面図を示す。

【0027】

【表1】

α汚染実証物性状調査

	汚染パターンA	汚染パターンB	汚染パターンC
使用環境	硝酸系 100℃ 溶解槽	硝酸系 100℃ 蒸発器	有機系 室温 ミキサセトラ
汚染核種	α核種+FP	α核種	α核種
母材腐食	母材腐食有り (粒界腐食)	母材腐食有り (粒界腐食)	母材腐食無し
汚染形態	酸化物層 付着物 粒子付着物	酸化物層 — —	— — 粒子付着物

表1の汚染パターンCおよび図1(c)に示すように、ミキサセトラのように有機系の室温系統で使用された構造材では、ステンレス鋼母材1の腐食はほとんどなく、汚染物である放射性物質3は、単にステンレス鋼母材1の表面に付着していることがわかった。こうした汚染を

除染するには、従来法のように、放射性物質3を溶解して除去すればよい。

【0028】表1の汚染パターンA、Bおよび図1

(a)、(b)に示すように、溶解槽や蒸発器のように硝酸系の高温系統で使用された構造材では、ステンレス鋼母材1の表面が、粒界腐食(母材腐食4)をかなり受けていることが確認された。さらに、このステンレス鋼母材1および粒界腐食(母材腐食4)の表面には、Cr含有量の高い薄い酸化皮膜2が形成されていた。この酸化皮膜2に放射性物質が取込まれる、あるいはこの酸化皮膜2の上に放射性物質3が付着していることがわかった。図1(b)の右側には、粒界腐食を受けたステンレス鋼母材1の表面に形成された酸化皮膜2を拡大し取り出して示す。

【0029】こうした汚染パターンA、Bのような汚染形態では、放射性物質3を溶解し除去する方法では、90%除去(DF10)あるいは95%除去(DF20)以上の除染効果を得るのは困難である。99%除去(DF100)、99.9%除去(DF1000)以上の高い除染効果を得るには、放射性物質3自体を溶解するより、母材1および粒界腐食(母材腐食4)の表面に形成された薄い酸化皮膜2を溶解・除去することが重要となってくる。

【0030】そこで、上記の汚染形態調査結果をもとに、汚染物と母材との間に存在する薄い酸化皮膜2を選択的に効率よく溶解することで、高い除染性能を達成し、且つ二次廃棄物の発生量を最少化する除染法を提供することとした。

【0031】以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。同一の構成部分については、同一符号を付して重複する説明を省略する。なお、本発明は、下記の実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲内で適宜変形して実施し得るものである。

【0032】(実施例1)図2は、本実施例に係る除染

方法のフロー図である。酸化溶解工程21、還元溶解工程22、酸化溶解工程23、還元溶解工程24の順で酸化・還元処理を行う。必要であれば、酸化溶解工程23から還元溶解工程22に戻り、酸化・還元処理を繰り返す。

【0033】ウラン、プルトニウム、FP核種等の放射性物質は、それぞれ UO_2 、 PO_2 、 RuO_4 等の酸化物として存在するが、酸化剤の作用で、 UO_2^{2-} 、 P

O_2^{2-} 、 RuO_4^{2-} 等のイオンとなり溶解する。
【0034】放射性物質とステンレス等の金属母材の間に存在する薄い酸化皮膜は、クロムの含有量の高い $Fe_xCr_yO_4$ の鉄クロム酸化物である。鉄の酸化物は Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等の酸化物形態をとっており、還元剤の作用で Fe^{2+} となり溶解する。クロム酸化物は、 Cr_2O_3 等の酸化物形態をとっており、酸化剤の作用で3価のクロムが、 CrO_4^{2-} や $Cr_2O_7^{2-}$ 等の6価のクロムとなり溶解する。

【0035】したがって、鉄クロム混合形の酸化物 $Fe_xCr_yO_4$ を溶解するには、還元剤を使用した還元溶解単独ではクロムの溶解ができず、高い除染性能が得られない。また、酸化剤を使用した酸化溶解単独では、クロムは6価に酸化され溶解し易くなるが、鉄は酸化溶解されないため、クロムと鉄の混合物である酸化物 $Fe_xCr_yO_4$ 全体としては溶解されない。

【0036】そこで、本実施例のように、酸化剤と接触させた後に還元剤と接触させれば、酸化されて溶解し易くなったクロムを鉄と共に還元溶解し、鉄クロム酸化物 $Fe_xCr_yO_4$ を除去できる。したがって、酸化工程と還元工程を繰り返す酸化・還元除染法を用いることで、放射性物質および放射性物質と金属母材との間に存在する酸化皮膜を溶解し、優れた除染性能を達成できる。

【0037】こうした酸化・還元工程を一回ずつ行ってもよいが、酸化被膜の厚さ、形態にもよるが、通常は2回程度繰り返すことが好ましい。また、通常は、酸化工程を先に行うことが好ましいが、例えば、還元溶解が容易な鉄酸化物が表面を厚く覆っている場合等は還元工程を先に行ってもよい。

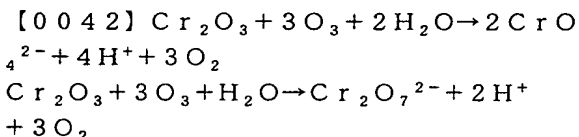
【0038】酸化溶解工程21、23において使用する

酸化剤としては、オゾン水溶液、あるいは、酸化還元電位がオゾン水溶液と同等もしくは0.8V以上ある溶液等が好ましく用いられる。

【0039】オゾン水溶液は、pH5以下に調整された酸水溶液にオゾンガスを接触させて調製する。固体電解質電解法オゾン発生器を用いて発生させたオゾンガス使用することが好ましい。従来方法では、空気あるいは酸素ガスを原料として無声放電方式により発生させたオゾンガスを使用しているが、この方法で得られるオゾンガス濃度は最大で数vol%程度である。固体電解質電解法によれば、最大で20vol%程度の濃度のオゾンガスを発生させることができ、高濃度、すなわち高い酸化性能を示すオゾン水溶液を製造することができる。

【0040】オゾンガスを接触させる酸水溶液は、硝酸等の酸により5以下に調整されていることが好ましい。図3にオゾン水溶液のpHと酸化皮膜の溶解量の関係を示す。溶解量の単位は、過マンガン酸法による溶解量を1とした場合のオゾン水溶液による溶解量、言い換えれば、過マンガン酸法による溶解量に対するオゾン水溶液による溶解量の比である。オゾン水溶液の温度は50℃とした。酸化皮膜の溶解量はpH5以下で急激に上昇し、過マンガン酸法と同等以上の溶解性能を示した。また、pH5以下のオゾン水溶液の酸化還元電位は、1000mVよりも高かった。

【0041】クロムは HCrO_4^- や CrO_4^{2-} あるいはこれが縮合した $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ の化学形で存在する。したがって、オゾン水溶液により Cr_2O_3 は酸化されて、下式のような反応で溶解し易くなると考えられる。



水溶液中に溶解するオゾン濃度は水溶液温度が低いほど上昇するが、クロム酸化物の酸化反応は温度が高い程促進される。従って、オゾンの溶解濃度と酸化反応の促進効果とがバランスするような、酸化皮膜を溶解するのに適当な温度条件が存在すると考えられる。

【0043】酸化剤として使用するオゾン水溶液の温度は、50～100℃の範囲であることが好ましい。図4に、pH3、pH4およびpH5のオゾン水溶液における、オゾン濃度と溶液温度の関係および酸化皮膜の溶解量(○、□、◇で示す)と溶液温度との関係を示す。溶解量の単位は、過マンガン酸法による溶解量を1とした場合のオゾン水溶液による溶解量、言い換えれば、過マンガン酸法による溶解量に対するオゾン水溶液による溶解量の比である。オゾン水溶液のpHの値に関わらず、溶液温度が低いほどオゾン濃度は高くなっている。

【0044】これに対して、pH3およびpH4のオゾン水溶液における酸化皮膜の溶解量は、低温側の40℃

及び高温側の95℃で低くなっている。これは、低温溶液では、オゾン濃度は高いが液温が低いために酸化反応が進まず、高温溶液では酸化反応は促進されるがオゾン濃度が低いために酸化が充分に行われなかったことを示す。

【0045】以上より、pH3、pH4のオゾン水溶液では、50～80℃の温度範囲で酸化皮膜の溶解特性が高い(過マンガン酸法と同等以上の溶解特性を示す)ことが示され、従来法と比較して低い温度で酸化皮膜を溶解できることが確認された。

【0046】酸化還元電位がオゾン水溶液と同等あるいは0.8V以上ある薬剤の溶液としては、過マンガン酸溶液や過マンガン酸カリウム溶液等が挙げられる。約100ppm以上10000ppm以下の濃度範囲の過マンガン酸溶液または過マンガン酸カリウム溶液を使用すれば、酸化還元電位が800mV以上となり、良好な酸化性能が得られる。

【0047】還元溶解工程22、24において使用する還元剤としては、ジカルボン酸水溶液が好ましく用いられる。中でも、シュウ酸水溶液が特に好ましく用いられる。シュウ酸水溶液の濃度は、約1000ppm～5000ppmの範囲であることが好ましい。

【0048】図5に、溶液温度95℃におけるシュウ酸水溶液の濃度とクロムニッケルフェライトの溶解率との関係を示す。溶解率は、シュウ酸濃度1000ppm以上では濃度上昇につれて増加するが、シュウ酸濃度3000ppm付近で最大値に達し、濃度がこれより高くなると逆に減少傾向を示す。

【0049】シュウ酸の酸化物溶解力は濃度に比例して増加する。しかし、シュウ酸水溶液のpHは酸濃度の上昇により低下するため、シュウ酸錯体の形成定数が小さくなり、シュウ酸錯体として溶液中に保持できなくなる結果、3000ppm付近に溶解量の最大値が存在するものと考えられる。

【0050】ジカルボン酸水溶液の温度は、50℃から100℃の範囲に保持することが好ましい。図6に、還元溶解時のジカルボン酸水溶液の温度と酸化皮膜(ヘマタイト)の溶解率との関係を示す。ここで、ヘマタイトは1g/L、シュウ酸は2g/Lである。

【0051】図から明らかなように、水溶液中での鉄酸化物の還元反応は、温度が高いほど促進される。したがって、還元溶解単独で考えた場合は、ジカルボン酸水溶液の温度が高いほど有利であり、水溶液を沸騰させないことを考慮すると、95℃前後が好ましい。

【0052】特に、系統除染処理を行う場合等には、酸化工程と還元工程とを同一温度条件とすることが好ましい。工程間の除染液の昇温あるいは降温を行うことなく連続的に処理でき、作業時間の短縮が可能である。

【0053】本実施例によれば、酸化溶解と還元溶解とを効率的に組み合わせた酸化・還元除染法により、再処

理施設及びその関連施設の配管、機器、構造部品等の金属構造材の放射性物質自体及び放射性物質と金属母材との間に存在する酸化皮膜を溶解して除去性能の高い除染ができる。

【0054】酸化・還元除染を繰り返すことにより、母材表面の酸化皮膜の除去率をさらに高めることができる。

【0055】酸化性気体であるオゾンを経済的な水質条件の水溶液に溶解して調整されたオゾン水溶液を、酸化剤として使用することで、オゾンの強い酸化力を効果的に利用できる。また、除染剤に起因する二次廃棄物発生量を低減できる。

【0056】オゾンによる酸化溶解性能は高いため、除染時の水溶液の温度が比較的低くても十分な除染力が得られる。したがって、従来の化学除染方法より低温で実施でき、昇温に必要なエネルギー及び作業時間が低減できる。

【0057】酸化還元電位がオゾン水溶液と同等もしくは0.8V以上ある薬剤の溶液（過マンガン酸溶液、過マンガン酸カリウム溶液等）を酸化剤として使用すれば、優れた酸化除染効果を得ることができる。また、廃液を処分する際、シュウ酸等の薬剤と反応させれば、水と二酸化炭素となり、廃棄物は一部の金属イオンのみとなるため、除染剤に起因する二次廃棄物発生量を低減できる。

【0058】シュウ酸等のジカルボン酸を還元剤として使用することで、還元除染効果が高かつ除染廃液を水と二酸化炭素に分解できるため、除染剤に起因する二次廃棄物発生量を低減できる。

【0059】（実施例2）本実施例に係る除染方法は、除染剤供給循環装置を用いて除染剤を再処理施設系統へ直接通水供給して除染処理を行うものである。

【0060】図7に示すように、除染剤供給循環装置は、除染剤タンク8、オゾン発生装置6、薬剤注入タンク7、循環供給ポンプ9、加熱ヒータ10、除染剤浄化系11、除染剤分解系12およびこれらをつなぐライン等からなる。

【0061】除染対象である再処理施設5は、単体の装置でもよいが、複数の再処理施設を含む系統配管でもよい。これらの系統に除染剤の入り口と出口を設けてラインを接続することにより、除染剤供給循環装置を接続して除染剤循環ループを組む。

【0062】酸化剤としては、例えば、オゾン水溶液や酸化還元電位がオゾン水溶液と同等もしくは0.8V以上ある薬剤の溶液（過マンガン酸溶液、過マンガン酸カリウム溶液等）を用いることができる。

【0063】還元剤としては、シュウ酸等のジカルボン酸水溶液を使用することができる。

【0064】オゾン発生器6としては、固体電解質電解法オゾン発生器を用いることが好ましい。除染剤分解系12としては紫外線照射装置、オゾン照射装置等を用い

ることができる。

【0065】まず、除染を行う前に、再処理施設から硝酸（3～8M）を取り込み、95℃に昇温後、除染対象部を含む全系統に循環させて系統を洗浄する。これにより、硝酸に溶解する物質をあらかじめ除去溶解して、除染液への負担をできるだけ低減する。

【0066】洗浄後、除染対象部を含む全系統に水をはり、加熱ヒータ10で約50℃～100℃まで昇温する。

【0067】昇温後、酸化除染の場合には、オゾン発生器6でオゾンガスを発生させて水中に溶解することでオゾン水溶液を作製し、除染タンク8へ注入して、系統で所定の濃度になるように調整する。このとき、オゾン溶解前の水に硝酸等の酸を添加してオゾン水溶液のpHを5以下に調整することが望ましい。オゾン水溶液濃度は、温度により飽和濃度が異なるが、約50℃～100℃度では約3～30ppmとすることが好ましい。

【0068】除染タンク8で所定の濃度に調整されたオゾン水溶液を、循環供給ポンプ9で除染系統ラインへ送り出す。

【0069】また、酸化剤として、過マンガン酸溶液または過マンガン酸カリウム溶液を用いる場合には、薬剤注入タンク7を用いて、所定の濃度（100ppm～1000ppm）になるように除染タンク8へ注入する。

【0070】酸化除染は標準的には約2～5時間実施する。酸化除染終了後の酸化剤は、除染剤分解系12で分解後、除染剤浄化系11において放射性物質などの汚染物質を取り除かれ、硝酸水あるいは水となる。この水に還元剤を添加して還元ステップに移る。

【0071】還元除染時は、薬剤注入タンク7より、シュウ酸を所定の濃度（1000ppm～3000ppm）になるように除染タンク8へ添加する。シュウ酸を除染タンク8で溶解・攪拌しながら、循環供給ポンプ9で除染系統ラインへ送り出す。

【0072】還元除染は、標準的には95℃で約5時間実施する。還元除染終了後の還元剤は、除染剤浄化系11において放射性物質などの汚染物質を取り除かれた後に除染剤分解系12で分解される。酸化・還元工程を繰り返す場合には、還元剤を分解して得られた水へオゾンガスを接触させあるいは過マンガン酸または過マンガン酸カリウムを添加して酸化剤を調製し酸化除染へ移行する。

【0073】このようなステップを必要に応じて繰り返す。繰り返し回数は、酸化被膜の厚さや形態にもよるが、通常は2回程度が好ましい。また、本実施例においては、酸化除染を行ってから還元除染に移行したが、順番を逆にして還元除染を先に行ってもよい。

【0074】こうした構成により、系統全体または一部を除染する場合に、循環ループを組める系統箇所に関し

ては、特別な除染槽や分解槽を使用することなく効率よく除染処理が実施できる。

【0075】また、ジカルボン酸は紫外線照射やオゾン照射等で水と炭酸ガスに分解し、オゾン水溶液はオゾン除去後に硝酸溶液として、再処理施設の系統に戻すことで、除染剤に起因する二次廃棄物の発生を大幅に低減できる。

【0076】（実施例3）本実施例に係る除染方法は、酸化剤と還元剤とをそれぞれ専用の除染槽に収容し、これらの除染槽に金属構造物を浸漬して除染処理を行うものである。

【0077】図8に示すように、前洗浄槽14、酸化槽15、還元槽16、最終洗浄槽17のそれぞれには、ヒータ18が設けられている。

【0078】前洗浄槽14と最終洗浄槽17には、硝酸（約3M～約8M）が収容されており、ヒータ18で液温約50℃～約100℃に保たれている。

【0079】酸化槽15には、酸化剤として、3ppm～30ppmのオゾン水溶液が収容されており、ヒータ18で液温50℃～100℃に保たれている。オゾン水溶液の代わりに、酸化還元電位がこのオゾン水溶液と同等もしくは0.8V以上である溶液（例えば、100ppm～10000ppmの過マンガン酸溶液または過マンガン酸カリウム溶液等）を酸化剤として使用してもよい。

【0080】還元槽16には、還元剤として、1000ppm～30000ppmのシュウ酸水溶液が収容されており、ヒータ18で液温50℃～100℃に保たれている。シュウ酸水溶液の代わりに他のジカルボン酸水溶液を還元剤として使用してもよい。

【0081】除染対象物13としては、除染センター等での定常的な装置、部品単体もしくは金属廃棄物等が好ましい。

【0082】こうした除染対象物13を、まず前洗浄槽14内の硝酸溶液に約2時間浸漬する。硝酸に可溶性の放射性物質は、前洗浄槽14内の硝酸で溶解・除去されるため、除染剤への負担を低減できる。前洗浄に使用した硝酸は、そのまま再処理施設の主系統あるいは硝酸処理系統へ移送する。

【0083】前洗浄された除染対象物13を前洗浄槽14から取り出し、酸化槽15内のオゾン水溶液に約2～5時間浸漬し酸化除染を行う。次いで、酸化槽15から除染対象物13を取り出し、還元槽16内のシュウ酸水溶液に約5時間浸漬し還元除染を行う。

【0084】必要に応じて、酸化槽15と還元槽16への浸漬を繰り返して、除染対象物13の酸化・還元繰り返し除染を行い、放射性物質および放射性物質と金属母材との間に存在する酸化皮膜を溶解する。通常は、酸化・還元工程を2回繰り返すことが望ましい。

【0085】この間、必要に応じて除染槽内に除染剤を

供給し、除染剤を所定の濃度範囲に保つことで除染性能を維持する。

【0086】例えば、酸化槽15内のオゾン水溶液濃度は、オゾンの自己分解や酸化反応での消費により低下する。図9に示すように、オゾン水溶液の酸化還元電位はオゾン濃度に依存している。したがって、オゾン水溶液の酸化還元電位を連続的に測定することで、オゾン濃度の低下（すなわち酸化性能の低下）をリアルタイムに監視できる。得られた測定値に基づきオゾン供給量を調整して、オゾン濃度を適切な範囲に調整することでオゾン水溶液の酸化力を制御し、効果的な除染処理を行える。

【0087】過マンガン酸溶液または過マンガン酸カリウム溶液を酸化剤として使用する場合には、こうした酸化還元電位測定による濃度低下の監視も可能であるが、伝導度を測定することで濃度低下の監視を行ってもよい。

【0088】最後に、還元槽16から取り出した除染対象物13を、最終洗浄槽17の硝酸溶液に約30分間浸漬して洗浄し、再汚染を防ぐ。

【0089】本実施例によれば、除染剤を一度の使用で廃液とすることなく、数回使用あるいは再生して連続使用できる。

【0090】また、除染剤の性能をリアルタイムで監視し調整することで、効率的な除染処理ができる。

【0091】（実施例4）本実施例に係る除染方法は、洗浄中または洗浄後および除染中または除染後に超音波洗浄を併用すること以外は、実施例3の除染方法と基本的に同様の構成を有する。

【0092】図10に示すように、本実施例の前洗浄槽14、酸化槽15、還元槽16、最終洗浄槽17には、超音波振動子19が内蔵されている。

【0093】超音波振動子19は100℃程度の高温に耐え得るものである。超音波周波数は、約20KHz～約100KHz程度で適宜選択する。

【0094】超音波洗浄に際しては、必ずしも超音波振動子19を連続運転させる必要はない。振動子19が発熱して寿命が短くなることを防止するために、発信と停止を交互に繰り返してもよい。

【0095】図11に、超音波洗浄を併用した除染処理と併用しない除染処理との酸化皮膜除去率の比較を示す。超音波洗浄を併用すること以外は、実施例3と同様の条件で除染を行った。超音波洗浄は、各槽浸漬時に超音波振動子19を周波数約28KHzで20分の発信、停止のインターバルで運転して行った。

【0096】図11から明らかなように、超音波洗浄の併用により、1回目の除染サイクル（1st）後の除去率が、68%から89%に向上している。また、最終的な皮膜除去率も向上している。

【0097】本実施例によれば、酸化・還元除染で溶解された放射性物質や酸化皮膜等が、母材表面に残留ある

いは再付着していても、超音波洗浄を行うことで除去できる。したがって、新生面が除染剤に接触する割合も高まり、除去性能の向上、除染時間の短縮が可能である。

【0098】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、酸化溶解と還元溶解とを効率的に組み合わせた酸化・還元除染法により、再処理施設及びその関連施設の配管、機器、構造部品等の金属構造材の放射性物質及び放射性物質と金属母材との間に存在する酸化皮膜を溶解し除去性能の高い除染ができる。また、除染剤に起因する二次廃棄物の発生量を低減できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】再処理施設及びその関連施設の金属構造材の各汚染形態パターンを示す模式的断面図。

【図2】実施例1に係る除染方法のフロー図。

【図3】オゾン水溶液のpHと酸化皮膜の溶解量との関係を示す特性図。

【図4】オゾン水溶液の酸化皮膜溶解特性の酸化処理温度依存性を示す特性図。

【図5】シュウ酸水溶液のクロムニッケルフェライト溶解率の濃度依存性を示す特性図。

【図6】シュウ酸水溶液のヘマタイト溶解率の温度依存性を示す特性図。

【図7】実施例2で使用する除染剤供給循環装置を再処理施設系統に接続した状態を模式的に示す図。

【図8】実施例3で使用する除染槽を模式的に示す図。

【図9】オゾン水溶液のオゾン濃度と酸化還元電位の相関を示す特性図。

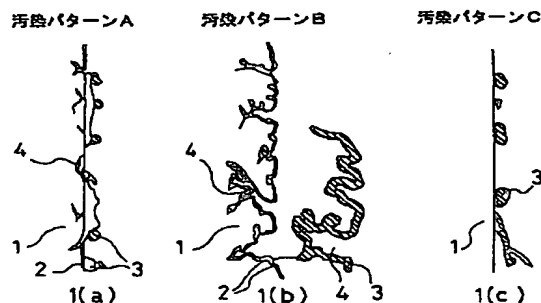
【図10】実施例4で使用する除染槽を模式的に示す図。

【図11】超音波洗浄を併用する除染の効果を示す特性図。

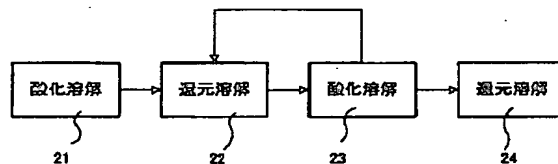
【符号の説明】

1…金属母材、2…酸化皮膜、3…放射性物質、4…母材腐食、5…再処理施設、6…オゾン発生器、7…薬剤注入タンク、8…除染剤タンク、9…循環供給ポンプ、10…加熱ヒータ、11…除染剤浄化系、12…除染剤分解系、13…除染対象物、14…前洗浄槽、15…酸化槽、16…還元槽、17…最終洗浄槽、18…ヒータ、19…超音波振動子、21、23…酸化溶解工程、22、24…還元溶解工程。

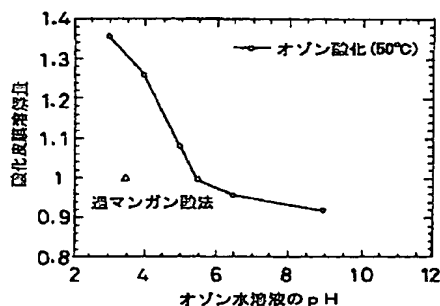
【図1】



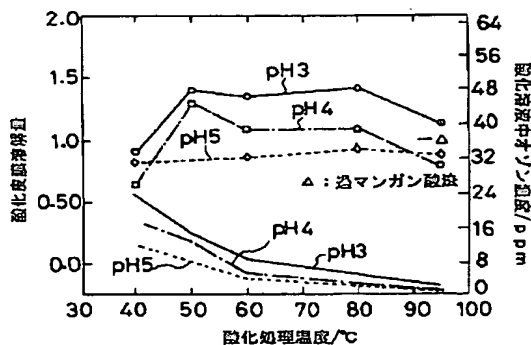
【図2】



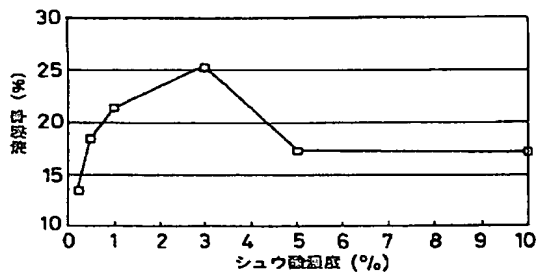
【図3】



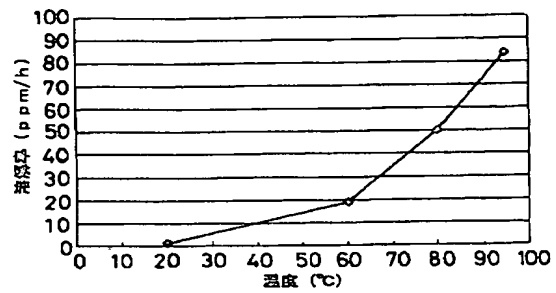
【図4】



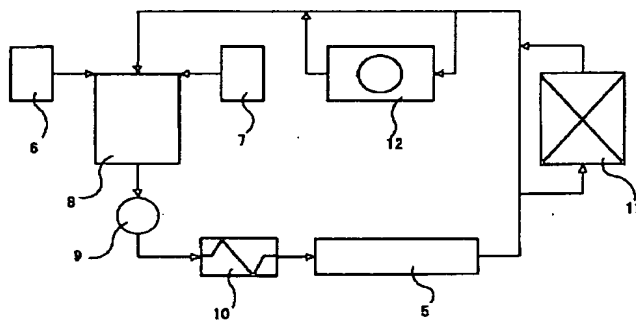
【図 5】



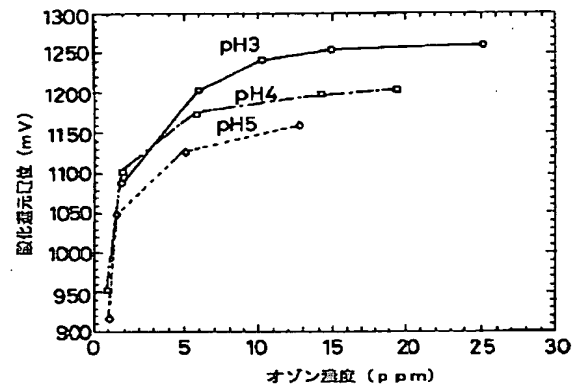
【図 6】



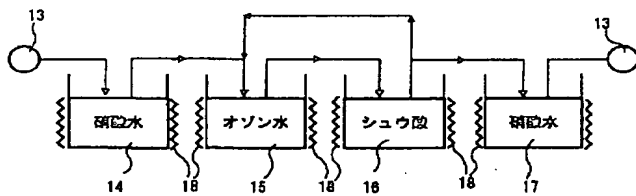
【図 7】



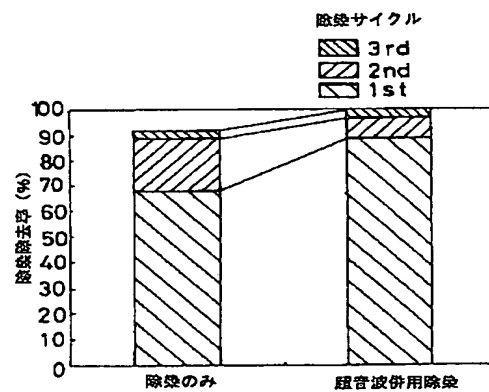
【図 9】



【図 8】



【図 11】



【図 10】

